

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/084245 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/058 (74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003559
- (22) 国際出願日: 2004年3月17日 (17.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-074563 2003年3月18日 (18.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山川 雅裕 (YAMAKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 森 英和 (MORI, Hidekazu) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER COMPOSITION FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

(57) Abstract: A binder composition for electric double layer capacitor electrodes is obtained by dispersing a binder into water, which binder comprises (a) 50-98 mol% of monomeric units derived from a compound represented by the general formula: $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (1) (wherein R^1 represents a hydrogen atom or an alkyl group, R^2 represents an alkyl group having 2-18 carbon atoms or a cycloalkyl group having 3-18 carbon atoms), (b) 1-30 mol% of monomeric units derived from an α, β -ethylenically unsaturated nitrile compound, and (c) 0.1-10 mol% of monomeric units derived from a multifunctional ethylenically unsaturated carboxylic acid ester, and has a glass transition temperature from -80°C to 0°C . Consequently, this novel binder composition for electric double layer capacitors contains a binder having good binding properties and excellent heat resistance. An electric double layer capacitor electrode composed of such a binder and an electrochemically stable electric double layer capacitor having a high capacitance are also disclosed.

(57) 要約: (a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (1) (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2~18のアルキル基または炭素数3~18のシクロアルキル基を表す。)で表される化合物由来の単量体単位を50~98モル%、(b) α, β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位を1~30モル%、および(c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を0.1~10モル%有し、ガラス転移温度が -80°C ~ 0°C であるバインダーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物を使用することによって、結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電気二重層キャパシタ電極、並びに高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを提供する。

明 細 書

電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

5 技術分野

本発明は電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物、該バインダーを用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

- 10 分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタ、特にコイン型形状のものは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。一方、電気自動車用電源等の大容量を必要とする用途に対しても、高出力密度を特徴とする電気二重層キャパシタの利用が注目されている。

- 電気二重層キャパシタの電極材料としては、主として活性炭などの炭素質材料が用いられるが、集電体に炭素質材料を保持させるために、炭素質材料とバインダーポリマー（以下、単にバインダーということがある。）を混合して用いるのが通常である。従来の電気二重層キャパシタ電極用バインダーには、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が用いられてきた。また、集電体表面にバインダーを含む炭素質材料を結着させる方法として、バインダーの溶液、またはラテックスに炭素質材料を混合分散してスラリー（均一な塗料状）とし、集電体上に塗工、乾燥する方法が採られてきた。

しかし、バインダーとしてPTFEを使用した場合、使用量が少ないと集電体との結着性が十分ではなく、使用量が多いと電極の内部抵抗が高くなるという問題があった。

- 25 上記の問題点に対し、エラストマーをバインダーとして用いることにより、少量使用で柔軟性があり、結着力に優れた電極を提供する試みがされている。例えば、特定組成のスチレンーブタジエン系重合体をバインダーとして用いる方法（特開平11-162794号公報参照）や、スチレンーブタジエン系重合体とセルロース系ポリマーの混合物をバインダーとして用いる方法（特開2000-208368号公報、特

開 2 0 0 1 - 3 0 7 9 6 5 号公報参照) が提案されている。

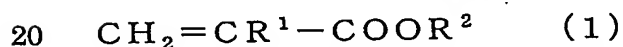
しかしながら、これらのバインダーは耐熱性が劣るという問題があった。すなわち電極材料として用いる活性炭は比表面積が大きいため、水分を吸着しやすい。そのため集電体上に塗工したスラリーを高温で乾燥して水分を除去する必要があるが、スチ
5 レンブタジエン系重合体をバインダーとして用いると、高温乾燥により柔軟性を失い、集電体から剥離したり、電気化学的安定性が低下したりするといった問題があった。

そこで本発明の目的は、結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電
10 極を提供することである。また本発明の他の目的は、高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを提供することである。

発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定組成のアクリル系共重合
15 体を含有し、特定範囲のガラス転移温度を有するバインダーは、結着性、柔軟性および耐熱性に優れることを見出した。また、該バインダーを用いて製造した電極を有する電気二重層キャパシタは、高容量で電気化学的に安定であることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、(a) 下記一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数 2～18 のアルキル基または炭素数 3～18 のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位を 50～98 モル%、

(b) α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位を 1～30 モル%、
25 および

(c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を 0.1～10 モル%有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物が提供される。

また本発明によれば、上記の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物と、炭

素質材料とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリーが提供される。

さらに本発明によれば、(a) 下記一般式



5 (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位を50～98モル%、

(b) α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位を1～30モル%、および

10 (c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を0.1～10モル%有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーと炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してある電気二重層キャパシタ電極、および該電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物は、(a) 下記一般式



20 (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位、

(b) α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位、および(c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を有するバインダーポリマーが、水に分散されてなるものである。

25 本発明に用いるバインダーポリマーの、前記(a)一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位の含有量は、ポリマーの全量に対して50～98モル%、好ましくは60～90モル%である。一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位の含有量が少なすぎると電極層の結着性および電極の柔軟性が低下する場合がある。

一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、通常1～10、好ましくは1～3、より好ましくは1である。

R²は、炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。中でもアルキル基が好ましく、その炭素数は、より好ましくは3～16、特に好ましくは4～12である。

一般式(1)で表される化合物としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、
5 アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタ
10 クリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウ
15 リル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；メ
タクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられ
る。中でも、アクリル酸n-ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。

これら一般式(1)で表される化合物は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーの、(b) α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単
20 量体単位の含有量は、ポリマーの全量に対して1～30モル%、好ましくは3～25
モル%、より好ましくは5～22モル%である。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル
化合物由来の単量体単位の含有量が多すぎると電極の柔軟性が劣り、また、耐熱性が
低下する傾向がある。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物としてはアクリロニ
トリル、メタクリロニトリルなどを挙げることができる。

25 バインダーポリマーの、(c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の
単量体単位の含有量は、ポリマーの全量に対して0.1～10モル%、好ましくは0.
2～7モル%、より好ましくは0.5～5モル%である。多官能エチレン性不飽和カ
ルボン酸エステル由来の単量体単位の含有量がこの範囲であると、耐電解液性の高い
ポリマーとすることができる。

多官能エチレン性カルボン酸エステル例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールアクリレート、1, 4-ブタンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、1, 9-ノナンジオールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；などが挙げられる。

本発明に用いるバインダーポリマーは、上記(a)、(b)および(c)で示した単量体単位以外に、(d)エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位を有していてもよい。(d)エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位の含有量は、ポリマーの全量に対して好ましくは1～10モル%、より好ましくは2～7モル%である。エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位の含有量がこの範囲であると、電極層の集電体への結着性を向上させることができる。

エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸や、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。

本発明に用いるバインダーポリマーは、ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエン由来の単量体単位を実質的に有さないことが好ましい。共役ジエン由来の単量体単位を有するポリマーは、分子鎖に二重結合を有するため、これに起因して架橋が進行し、または酸化劣化が生じるために加熱乾燥後の電極層の結着性が低下する場合がある。

本発明に用いるバインダーポリマーは、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の共重合可能な単量体由来の単量体単位を含有していてもよい。上記共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒ

ドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアルキル基に置換基を有するアクリル酸エステル；メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸ベンジルなどのアルキル基に置換基を有するメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；が挙げられる。

これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体単位の含有量の合計はポリマーの全量に対し15モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

バインダーポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、 $-80 \sim 0^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-60 \sim -5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-50 \sim -10^\circ\text{C}$ である。 T_g が高すぎると、電極の柔軟性、結着性が低下し、電極層の集電体からの剥離が起きやすくなる。また、 T_g が低すぎるとキャパシタの放電容量の低下を招く場合がある。

バインダーポリマーの粒子径は、通常 $50 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $70 \sim 800 \text{ nm}$ 、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ nm}$ である。粒子径が大きすぎるとバインダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加するおそれがある。逆に、粒子径が小さすぎると炭素質材料の表面を覆い隠して反応を阻害する場合がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

バインダーポリマーの製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により前記の各単量体を重合して得ることができる。中でも、乳化重合法で製造することが、ポリマーの粒子径の制御

が容易であるので好ましい。

本発明のバインダー組成物は、上記のバインダーポリマーが水に分散されてなるものである。ポリマーを水に分散させる方法は特に限定されない。例えば、スプレードライ法や微粉碎により微粒子状としたポリマーを常法に従い水と混合分散させればよい。また、上記の乳化重合法によりバインダーポリマーを水分散体として得た場合は、必要に応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整し、ポリマーを単離せずにそのまま本発明のバインダー組成物として用いることができる。水に分散されたバインダーポリマーの水中での濃度（固形分量）は、通常20～70質量%である。

(2) 電気二重層キャパシタ電極用スラリー

本発明の電気二重層キャパシタ電極用スラリーは、本発明のバインダー組成物と、炭素質材料とを含有し、必要に応じて増粘剤が含まれる。本発明の電極用スラリーにおいて、炭素質材料は、電極活物質および導電性付与材として作用する。

電気二重層キャパシタにおいて電解質イオンが吸着される電極活物質としては、活性炭、ポリアセン等からなり、かつ比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $200\sim 3500\text{ m}^2/\text{g}$ である粉末が好ましい。また、カーボンファイバ、カーボンウィスカ、グラファイト等の繊維、または粉末も比表面積が上記の範囲内であれば使用することができる。活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、またはヤシガラ系等を使用することができる。また、特開平11-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。活物質の粒子径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

導電性付与剤としては、アセチレンブラック、ケチエンブラック、カーボンブラック等の導電性カーボンが挙げられ、上記電極活物質と混合して使用する。これら導電性付与剤を予め均一に分散した後、上記活物質と混合して使用することが好ましい。このように導電性付与剤を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。電極活物質と導電性付与剤の配合比率は、活物質100質量部に対し、導電性付与剤が $0.1\sim 20$ 質量部、好ましくは $2\sim 10$ 質量部である。

本発明のスラリーにおけるバインダーポリマーの量は、炭素質材料 100 質量部に
対して、好ましくは 0.1～20 質量部、より好ましくは 0.5～10 質量部である。
バインダーポリマー量が少なすぎると電極から炭素質材料が脱落しやすくなり、逆に
多すぎると炭素質材料がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大するおそ
5 れがある。

本発明のスラリーにおける増粘剤は、電極用スラリーの塗工性を向上させたり、流
動性を付与したりする目的で用いられる。増粘剤の種類は特に限定されないが、水溶
性のポリマーが好ましい。

水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロー
10 ス、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアン
モニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムなどのポリ(メ
タ)アクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロ
リドン、アクリル酸またはアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイ
ン酸またはマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビ
15 ニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、
酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。こ
れらの水溶性ポリマーの使用量は、炭素質材料に対して 0.5～5 質量部、好ましく
は 1～3 質量部である。

本発明の電気二重層キャパシタ電極用スラリーは、本発明のバインダー組成物およ
20 び電極活物質と、必要に応じて増粘剤および導電性付与材を、混合機を用いて混合し
て製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、播潰機、超
音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用い
ることができる。混合方法や混合順序は特に限定されないが、増粘剤の水溶液と導電
性付与材とを混合して導電性付与材を微粒子状に分散させた後、ここに電極活物質と
25 バインダー組成物を添加し、均一に混合するのが好ましい。また、電極活物質と導電
性付与材とを播潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサー
などの混合機を用いて先ず混合し、次いで増粘剤の水溶液を加えて電極活物質と導電
性付与材を均一に分散させて、ここにバインダー組成物を添加して均一に混合するの
も好ましい。これらの方法を採用することにより、容易に均一なスラリーを得ることがで

きる。

(3) 電気二重層キャパシタ電極

本発明の電気二重層キャパシタ電極は、前記のバインダーポリマーと炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。

- 5 集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものをを用いる。
- 10 本発明の電気二重層キャパシタ電極は、集電体に、本発明の電極用スラリーを塗布し、乾燥することにより製造することができる。電極用スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、乾燥した後に形成され
- 15 る、炭素質材料、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005～5mm、好ましくは0.01～2mmになる量が一般的である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常120～250℃、好ましくは150～250℃である。さらに、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を
- 20 高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

(4) 電気二重層キャパシタ

- 本発明の電気二重層キャパシタは、上記の電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、
- 25 これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜など公知のものをを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質

あるいはゲル電解質を用いてもよい。

電解液は、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した非水電解液が好ましい。

- 電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

- これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリルなどが挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

（実施例）

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および％は、特に断りがない限り質量基準である。

- 実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

＜試験方法および評価方法＞

（１）バインダーポリマーの組成比

バインダーポリマーの各単量体単位含有量（組成比）は、 ^1H —および ^{13}C —NMR測定により求めた。

- （２）バインダーポリマーの粒子径

バインダーポリマーの粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子１００個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

（３）ガラス転移温度（ T_g ）

- バインダーポリマーの T_g は、示差走査型熱量計（DSC）により、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定した。

（４）バインダーポリマーの電解液膨潤倍率

バインダー組成物を約 0.1 mm 厚のポリマー膜ができるようにガラス板に塗布した後、室温で２４時間風乾し、さらに 120°C で２時間真空乾燥してキャストフィル

ムを作製する。このキャストフィルムを約2 cm角に切り取って質量を測定した後、温度70℃の電解液中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーで拭きとってすぐに質量を測定し、(浸漬後質量) / (浸漬前質量) の値を電解液膨潤倍率とした。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。電解液膨潤倍率が小さいほど、バインダーポリマーの耐電解液性が高いことを示す。

(5) サイクリック・ボルタンメトリー (CV値)

アセチレンブラックとバインダー組成物とをアセチレンブラック：バインダーポリマー=100：40（固形分質量比）となるように混合し、均一なスラリーとする。得られるスラリーをアルミニウム箔に塗布し、80℃で30分間送風式乾燥機で乾燥した後、さらに150℃で20時間真空乾燥し、これを作用電極とする。対極および参照極にはリチウム金属箔を用い、上記(4)で用いたものと同じ電解液を用いてサイクリック・ボルタンメトリーを測定した。測定器はポテンショスタット（HA-301：北斗電工社製）および簡易型関数発生器（HB-111：北斗電工社製）を用いた。スイープ条件は60℃で開始電位3V、折り返し電位5V、スイープ速度5mV/s、三角波スイープで連続3回繰り返しの測定を行い、3回目の4.6Vでの単位面積当たりの電流値（CV値、単位は $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）を測定した。CV値が小さいほど、バインダーポリマーが電気化学的に安定であることを示す。

(6) ピール強度

電極を幅2.5 cm×長さ10 cmの矩形に切り、電極層面を上にして固定した。電極表層面にセロハンテープを貼り付け、テープを50mm/分の速度で180°方向に剥離したときの応力（N/cm）を10回測定し、その平均値を求めてこれをピール強度とした。この値が大きいほど結着強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

(7) 電気二重層キャパシタの放電容量

電気二重層キャパシタを70℃の恒温槽中で、4mAで2.5Vまで充電し、充電状態を2時間保持した後、1mA定電流で0Vまで放電し初期の放電容量を測定した。さらに同条件で再充電し、充電された状態で100時間保持した後、1mA定電流で

放電し放電容量を測定した。単位は mWh/g （電極活物質あたり）である。

実施例 1

5 攪拌機付き反応容器に、表 1 に示す組成の単量体混合物 100 部、ドデシルベンゼン
スルホン酸ナトリウム 1.5 部、イオン交換水 250 部および過硫酸カリウム 1.5 部を仕込み、十分攪拌した後、 80°C で 5 時間重合し、固形分量が約 30% のラテックスを得た。重合転化率は 95% 以上であった。このラテックスを減圧濃縮し、固形分量が 40% のラテックスとしてバインダー組成物を得た。このバインダー組成物を用いて、バインダーポリマーの組成比、粒子径、ガラス転移温度、電解液膨潤倍率
10 およびサイクリック・ボルタンメトリーを測定した結果を表 2 に示す。

次いでこのバインダー組成物を固形分で 5 部、電極活物質として比表面積 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の高純度活性炭粉末を 100 部、導電性付与材としてアセチレンブラックを 4 部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（セロゲン 7
15 A：第一工業製薬社製）を 2 部仕込み、全固形分の濃度が 43% となるように水を加え、プラネタリーミキサーを用いて 60 分間混合した。その後、固形分濃度が 41% になるように水で希釈してさらに 10 分間混合し、電極用スラリーを得た。このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、 80°C で 30 分送風乾燥機で乾燥した後、 250°C で 72 時間、真空乾燥を行った。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い厚さ $80 \mu\text{m}$ 、密度 0.6 g/cm^3 の電極を得た。この電極を用いてピール強度を測定した結果を表 2 に示す。

上記により製造した電極を直径 15 mm の円形に切り抜いたものを 2 枚作成した。この 2 枚の電極の電極層面を対向させ、直径 18 mm 、厚さ $25 \mu\text{m}$ の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを挟んだ。これを、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 20 mm 、高さ 1.8 mm 、ス
25 テンレス鋼厚さ 0.25 mm ）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ 0.2 mm のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径 20 mm 、厚さ約 2 mm のコイン型電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに 1 モル/リッ

トルの濃度で溶解させた溶液を用いた。こうして得た電気二重層キャパシタについて、放電容量を測定した結果を表2に示す。

実施例2～4，比較例1～4

- 5 単量体混合物として表1に示す組成のものを用いた他は実施例1と同様にしてバインダー組成物、電極用スラリー、電極および電気二重層キャパシタを製造し、各特性を測定した。結果を表2に示す。

表1

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
単量体混合物組成(質量部)									
(a)成分	アクリル酸n-ブチル		86		20				35
	アクリル酸2-エチルヘキシル	89		89	65			82	58
	メタクリル酸ポリエチレングリコール			3					
(b)成分	アクリロニトリル	7		5	10		12	16	7
	メタクリロニトリル		12						
(c)成分	ジエチレングリコールジメタクリレート		2	3	2		3	2	
	テトラエチレングリコールジメタクリレート	4							
(d)成分	メタクリル酸				3				
	イタコン酸					5			
その他の成分	アクリル酸メチル						20		
	メタクリル酸メチル					10	65		
	スチレン					46			
	ブタジエン					39			

表2

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
バインダーポリマーの単量体単位含有量(モル%)									
(a)成分	アクリル酸n-ブチル		78		21				38
	アクリル酸2-エチルヘキシル	77		81	48			59	44
(b)成分	アクリロニトリル	21		16	25		20	40	18
	メタクリロニトリル		21						
(c)成分	ジエチレングリコールジメタクリレート		1	2	1		1	1	
	テトラエチレングリコールジメタクリレート	2							
(d)成分	メタクリル酸				5				
	イタコン酸					3			
その他の成分	アクリル酸メチル						21		
	メタクリル酸メチル					8	58		
	メタクリル酸ポリエチレングリコール			1					
	スチレン					34			
	ブタジエン					55			
バインダーポリマーの特性									
	平均粒子径(nm)	180	200	150	130	160	130	170	180
	ガラス転移温度(°C)	-45	-30	-50	-35	-10	80	-35	-45
	電解液膨潤倍率	1.3	1.3	1.2	1.4	1.2	1.6	1.5	1.9
	CV値($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	72	75	72	86	265	80	72	77
電極の特性									
	ピール強度(N/cm)	0.15	0.15	0.16	0.18	0.05	0.02	0.06	0.10
キャパシタの特性									
	初期放電容量(mWh/g)	17.6	17.2	17.8	17.8	16.6	16.9	16.2	15.5
	70°C×100hr後の放電容量(mWh/g)	16.4	16.3	16.5	16.1	12.6	10.2	13.4	11.5

表 2 から明らかなように、本発明のバインダー組成物にかかるバインダーポリマーは電氣的安定性が高く、また該バインダー組成物を用いて製造した電極は高温で乾燥しても高い結着強度を示した。さらに該電極を用いて製造した電気二重層キャパシタは初期放電容量が大きく、かつ高温で長時間保持しても容量低下が少なかった。

一方、スチレンーブタジエン系重合体は電氣的安定性が低く、かつ高温乾燥により柔軟性を失うため、該重合体をバインダーポリマーとして作成した電極は結着強度が低かった（比較例 1）。また、アクリル酸メチル単位とメタクリル酸メチル単位を主成分とするバインダーポリマーおよびアクリロニトリル単位の含有量が多すぎるバインダーポリマーはいずれも柔軟性が低いため、これらを用いて作成した電極も結着強度が低い（比較例 2, 3）。さらに、多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を含有しないバインダーポリマーは電解液により膨潤するため結着力が低下し、キャパシタの初期容量が低下した（比較例 4）。そして、これらの電極を用いて製造した電気二重層キャパシタは、高温で長時間保持した場合の容量低下が大きいものであった。

本発明のいくつかの実施態様について、上記に実施例として記載したが、上記実施例を変形した態様についても、本発明の教示および利点から実質的に離れない範囲において実施可能であることは、当業者にとって明らかであり、そのような変形した態様は、本発明の範囲に含まれる。また、上記比較例は、あくまで、上記実施例と比較することにより、上記実施例が優れた態様であることを示すために記載したものである。従って、上記比較例の内容においても、本発明の目的を達成することができる場合がある。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明によれば、結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電気二重層キャパシタ電極、並びに高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (a) 下記一般式



- 5 (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。)で表される化合物由来の単量体単位を50～98モル%、

(b) α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位を1～30モル%、および

- 10 (c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を0.1～10モル%有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

2. 前記バインダーポリマーが、さらに、(d) エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位を1～10モル%有するものである請求の範囲第1項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

- 15 3. 前記バインダーポリマーの粒子径が、50～1000nmである請求の範囲第1項または第2項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物と、炭素質材料とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー。

- 20 5. 前記炭素質材料が、比表面積が 30m^2 以上の活性炭を含む請求の範囲第4項に記載の電気二重層キャパシタ電極用スラリー。

6. さらに、増粘剤を含む請求の範囲第4項または第5項に記載の電気二重層キャパシタ電極用スラリー。

7. 請求の範囲第4項～第6項のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ電極用スラリーを、集電体に塗布、乾燥する、電気二重層キャパシタ電極の製造方法。

25 8. 前記乾燥を $120\sim 250^\circ\text{C}$ で行う請求の範囲第7項に記載の電気二重層キャパシタ電極の製造方法。

9. (a) 下記一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。)で表される化合物由来の単量体単位を50～98モル%、

(b) α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位を1～30モル%、

5 および

(c) 多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を0.1～10モル%有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーと、炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してある電気二重層キャパシタ電極。

10 10. バインダーポリマーが、さらに、(d) エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位を1～10モル%有するものである請求の範囲第4項に記載の電気二重層キャパシタ電極。

11. 請求の範囲第9項または第10項に記載の電気二重層キャパシタ電極を有する電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/058Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-110169 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Full text; all drawings & US 2002/034686 A1	1-11
Y	JP 11-162794 A (JSR Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 05-003137 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 January, 1993 (08.01.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2004 (15.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003559

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-287915 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 November, 1996 (01.11.96), Full text; all drawings & US 5595841 A1	1-11
A	JP 2000-299109 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2002/039518 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 May, 2002 (16.05.02), Full text; all drawings & US 2004/020763 A1 & KR 2003/045854 A	1-11
A	WO 01/029917 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 April, 2001 (26.04.01), Full text; all drawings & EP 1244158 A1	1-11
A	WO 98/039808 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), Full text; all drawings. & US 113626 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-110169 A (日本ゼオン株式会社) 2002.04.12, 全文, 全図 & US 2002/034686 A1	1-11
Y	J P 11-162794 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.06.18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 05-003137 A (松下電器産業株式会社) 1993.01.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5 R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 08-287915 A (富士写真フイルム) 1996. 11. 01, 全文, 全図 & US 5595841 A1	1-11
A	J P 2000-299109 A (日本ゼオン株式会社) 2000. 10. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2002/039518 A1 (日本ゼオン株式会社) 2002. 05. 16, 全文, 全図 & US 2004/020763 A1 & KR 2003/045854 A	1-11
A	WO 01/029917 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001. 04. 26, 全文, 全図 & EP 1244158 A1	1-11
A	WO 98/039808 A1 (日本ゼオン株式会社) 1998. 09. 11, 全文, 全図 & US 113626 A1	1-11